

引用例 3 の写し

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶

C08L 23/02

C08K 3/00

(11) 공개번호 특 1999-0036727

(43) 공개일자 1999년 05월 25일

(21) 출원번호	10-1998-0040940
(22) 출원일자	1998년 09월 30일
(30) 우선권주장	97-268451 1997년 10월 01일 일본(JP)
(71) 출원인	교오와 가가꾸 고오교 가부시끼가이샤 일본 가가와켄 다카마쓰시 마시마니시마찌 305
(72) 발명자	이마하시 다케시 일본 가가와켄 사카이데시 하마시다초 4285 교오와 가가꾸 고오교 가부시끼 가이샤 겐큐가미하즈부 나미 가쓰끼 게이교 일본 가가와켄 사카이데시 하마시다초 4285 교오와 가가꾸 고오교 가부시끼 가이샤 겐큐가미하즈부 나미 미이자와 노리코 일본 가가와켄 사카이데시 하마시다초 4285 교오와 가가꾸 고오교 가부시끼 가이샤 겐큐가미하즈부 나미 요시미 마코토 일본 가가와켄 사카이데시 하마시다초 4285 교오와 가가꾸 고오교 가부시끼 가이샤 겐큐가미하즈부 나미
(74) 대리인	박해선, 조영원

심사청구 : 없음

(54) 난연성 수지 조성물

요약

(A) 합성수지 100 중량부;

(B) 수산화 마그네슘 입자 20 ~ 150 중량부; 및

(C) 수산화 알루미늄 입자 20 ~ 150 중량부로 이루어진 난연성 수지 조성물에 있어서,

수산화 마그네슘 입자 및 수산화 알루미늄 입자가 하기의 조건 (i) ~ (v) 를 만족시키는 난연성 수지 조성물:

(i) 마이크로트랙법(microtrack method)으로 측정한 평균 2차 입자 직경이 0.4 ~ 4 μm 이고;

(ii) BET법으로 측정한 비표면적이 1 ~ 15 m^2/g 이고;

(iii) 철 화합물과 망간 화합물의 총합량이 금속 [Fe + Mn] 으로 환산하여 200 ppm 이하이고;

(iv) BET법으로 측정한 비표면적 대 블라인법으로 측정한 비표면적의 비가 1 ~ 4 이고;

(v) 수용성 나트륨염의 함량이 금속 나트륨으로 환산하여 500 ppm 이하이다.

본 발명은 우수한 열안정성, 내산성, 내수절연성, 기계적 강도 및 표면 외관을 가지면서 경제적으로 유리한 할로겐이 없는 난연성 수지 조성물, 및 그의 성형품을 제공한다.

영세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 할로겐 화합물을 난연제로서 함유하지 않는 난연성 수지 조성물 및 이로부터 성형된 성형품에 관한 것이다. 더 구체적으로는, 본 발명은 각기 특정한 성질을 갖는 수산화 마그네슘 입자와 수산화 알루미늄 입자의 조합물을 함유하고 열안정성, 내산성(耐酸性) 및 내수절연성(耐水絶縁性)이 뛰어난 난연성 수지 조성물, 및 그의 성형품에 관한 것이다.

최근, 유해한 할로겐-기재 난연제와 삼산화 안티몬을 병용하여 사용하는 기술로 대표되는 난연 기술의 대체물로서, 수산화 마그네슘 입자와 수산화 알루미늄 입자를 안전한 난연제로서 사용하는 많은 난연 기술이 제안되었다.

그러나 이러한 기술들은, 이후 언급되는 바와 같이, 용액에 열안정성, 내산성, 내수열연성, 기계적 강도, 표면 외관, 사출성형시 실버 스트리킹(silver streaking) 및 경제성과 같은 문제에 대한 해결책을 제공하지 못하기 때문에 이들이 안전한 난연제로서 평가받고 있음에도 할로겐-기재 난연제 및 삼산화 안티몬을 사용하는 난연 기술을 충분히 대체하지 못하고 있다.

할로겐-기재 난연제 및 삼산화 안티몬을 조합하여 사용함으로써 수지에 난연성을 부여하는 기술은 가공시 가공 기계를 부식하고, 연소시 유해 기체 또는 부식성 기체 및 다량의 검은 연기를 발생시키거나, 수지가 사용된 후 쓰레기로 매립될 때 독성 문제를 유발하기 때문에, 수산화 마그네슘 입자 및 수산화 알루미늄 입자를 안전한 난연제로서 사용하는 기술로 점차 대체되고 있다.

수산화 마그네슘 입자는 약 340 °C 의 분해 개시 온도를 가지며, 안전한 난연제이기 때문에 합성 수지용 난연제로서 사용되고 있다. 그러나 수산화 마그네슘 입자는 알칼리성 물질이기 때문에, 내산성이 나쁘다. 예컨대, 다량의 수산화 마그네슘 입자를 함유하는 수지 조성물이 탄산-함유수나 산성비에 장기간 노출될 때, 탄산 마그네슘 입자, 염기성 탄산 마그네슘 입자 등이 표면으로 석출되어 결과적으로 표면이 백분(white powder)으로 덮이고 성형품의 외관이 손상된다.

예를 들어, JP-A 2-55746 (여기에서 사용된 용어 'JP-A' 는 '일본 특허공개공보' 를 의미한다), JP-A 8-259244, JP-C 2585052 (여기에서 사용된 용어 'JP-C' 는 '일본 특허' 를 의미한다) 및 JP-C 2540354 에는 상기의 백분화 문제를 해결하는 기술이 제안되어 있다. 그러나 본 발명의 발명자들의 연구에 의해, 백분화 문제는 많은 경우 상기 기술로도 완전히 해결할 수 없음이 밝혀졌다.

예컨대, 폴리프로필렌 제품의 난연에 종종 사용되는 1/12-인치 및 1/16-인치 두께의 시트에 대해, UL94VE 법의 난연규격에 따른 V-0 등급의 난연성을 얻기 위해서는, 수산화 마그네슘 입자가, 폴리프로필렌 100 중량부를 기준으로 1/12-인치 두께의 시트에 대해서는 180 중량부 이상의 양으로 그리고 1/16-인치 두께의 시트에 대해서는 200 중량부 이상의 양으로 첨가되어야 한다. 이렇게 다량의 수산화 마그네슘 입자를 함유하고 있는 조성물의 경우 상기 기술만으로는 백분화를 방지할 수 없음이 밝혀졌다.

합성 수지의 열안정성은 간단히 수산화 마그네슘 입자가 합성 수지내에 함유되어 있으면 저하한다. 본 발명자들의 연구 결과, 수산화 마그네슘 입자내에 철 또는 망간과 같은 중금속 화합물이 불순물로서 함유되어 있으면, 불순물로서 함유되어 있을 때뿐만 아니라 고체 용액으로서 함유되어 있을 때에도 수지의 열적인 열화(deterioration)가 촉진됨이 밝혀졌다.

난연제 용도로서의 수산화 마그네슘 입자의 가격을 수산화 알루미늄 입자의 가격과 비교할 때, 수산화 마그네슘 입자가 수산화 알루미늄 입자보다 훨씬 더 비싸기 때문에, 다량의 수산화 마그네슘 입자를 사용하는 것은 비경제적이다.

수산화 알루미늄 입자는 비싸지 않으면서 우수한 내산성을 갖는 유용한 난연제이다. 그러나 수산화 알루미늄 입자가 합성 수지내에 난연제로서 함유되어 있는 경우, 수득되는 합성 수지의 열안정성은 수산화 마그네슘 입자가 함유되어 있을 때보다 훨씬 더 낮다. 또한, 약 170 ~ 195 °C 로 사출성형될 수 있는 합성 수지내에 수산화 알루미늄 입자만이 사용될 경우, 성형품 표면에 현저하게 실버 스트리킹이 발생한다.

수산화 마그네슘 입자 또는 수산화 알루미늄 입자가 합성 수지내에 함유되어 있을 때, 수득되는 합성 수지의 열안정성은 상기 기술된 대로 낮아진다. 그러나, 본 발명자들의 연구 결과, 수산화 마그네슘 입자 또는 수산화 알루미늄 입자내에 Fe 와 Mn 뿐만 아니라 다른 중금속, 예컨대 Cu, Co, Cr, V 및 Ni 의 화합물이 소량이라도 불순물이나 고체 용액으로서 함유되어 있을 때, 합성 수지의 열안정성은 한결 낮아진다는 것이 밝혀졌다.

수산화 마그네슘 입자 또는 수산화 알루미늄 입자내에는 제조 방법에 기인하여 종종 수용성 나트륨염이 난연제로서 함유될 수 있다. 수산화 마그네슘 입자 또는 수산화 알루미늄 입자내에 수용성 나트륨염이 Na 로 환산하여 약 500 ppm 이상의 양으로 함유될 때, 수득되는 수지 조성물의 내수열연성은 현저히 낮아지고 동시에 내산성 (성형품 표면의 백분화) 도 더 낮아진다.

합성 수지의 난연처리 기술로서, 수산화 마그네슘 입자 및 수산화 알루미늄 입자와 같은 금속 수산화물을 이용하는 기술이 JP-B 54-6057 (여기에서 사용되는 용어 'JP-B' 는 '일본 특허공개공보' 를 의미한다), JP-B 54-19018, JP-B 54-8499, JP-A 54-26837, JP-A 54-64545, JP-A 62-131052, JP-A 63-159473, JP-A 61-168644, JP-A 2-265969, JP-A 52-121058 등에 개시되어 있다.

그러나, 본 발명에서 사용되는 특정한 수산화 마그네슘 입자 및 수산화 알루미늄 입자의 필수요건인 평균 2차 입자 직경, BET법으로 측정한 비표면적, 철 화합물 및 망간 화합물과 같은 중금속 화합물 함량, 수용성 나트륨염중의 Na 함량 및 BET법으로 측정한 비표면적 대 블라인드로 측정한 비표면적의 비 모두를 만족시키는 수산화 마그네슘 입자 및 수산화 알루미늄 입자의 조합을 사용하는 기술은 없다.

상기 특허공개공보 및 특허공개공보종에서, JP-B 54-6057 및 JP-A 52-121058 에 수산화 마그네슘 입자 및 수산화 알루미늄 입자 모두를 함유하는 수지 조성물이 개시되어 있다.

그러나, JP-B 54-6057 은 수산화 마그네슘 입자 및 수산화 알루미늄 입자의 조건을 지정하고 있지 않으며, JP-A 52-121058 은 수산화 알루미늄 입자의 입자 직경을 20 ~ 100 μm 로, 수산화 마그네슘 입자의 입자 직경을 40 ~ 150 μm 로 지정하고 있지만, 이들 입자의 다른 조건은 지정하고 있지 않다.

상기의 특허공개공보 및 특허공개공보 모두 수산화 마그네슘 입자와 수산화 알루미늄 입자 를 다 사용될 때의 성형품의 열안정성, 내산성 및 내수열연성, 및 수지 조성물이 사출성형될 때의 실버 스트리킹을 기술하고 있지 않다.

JP-B 54-6057 에서는 수산화 알루미늄 입자 및 수산화 마그네슘 입자의 금속 수산화물 혼합물을 열가소성 수지를 기준으로 40 중량% 이상의 양으로 함유하고 산화 합층 입자를 상기 조성물을 갖는 열가소성 수지 조성을 100 중량부를 기준으로 10 중량부 이하의 양으로 함유하는 열가소성 수지 조성물을 제안하고 있다. 상기하였듯이, 이 공고공보는 수산화 알루미늄 입자 및 수산화 마그네슘 입자의 평균 2차 입자 직경, BET 법으로 측정한 비표면적, Fe 및 Mn 과 같은 중금속 화합물의 함량, 수용성 나트륨염중의 Na 함량, 및 BET 법으로 측정한 비표면적 대 블라인드로 측정한 비표면적의 비에 문제를 가지고 있으나 이 문제에 대해 언급하고 있지 않다.

또한 난연성을 좀 더 개선하기 위해, 상기 공고공보는 산화 합층 입자를 열가소성 수지와 혼합할 것을 제안하고 있지만, 산화 합층의 혼합은 하기의 문제를 낀다. 산화 합층 입자는 수산화 알루미늄 입자보다 물에 대한 용해도가 높다. 이러한 산화 합층 입자를 함유하는 수지 조성물의 성형품을 습기 찬 장소나 물중에 장기간 둘 경우, 산화 합층 입자는 공기나 물중에 존재하는 카보네이트기와 반응하여 합층 카보네이트나 염기성 합층 카보네이트가 되어 성형품의 표면에 침전하여 성형품의 외관을 손상시킨다.

JP-A 52-121058 에는 기본적으로 폴리프로필렌 및 수산화 마그네슘 입자 및 수산화 알루미늄 입자로 이루어진 열가소성 수지를 함유하고 내수절연성이 우수한 수지 조성물, 및 내수절연성을 더욱 개선하기 위해 상기 수지 조성물에 탄소수가 14 ~ 18 인 지방산 또는 그의 이족 또는 이족 금속염을 첨가하여 제조한 수지 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 상기 문헌에서 사용된 수산화 마그네슘 입자 및 수산화 알루미늄 입자의 입자 직경은 매우 크며, 상기 입자의 다른 성질 및 특성에 대해서는 기술하고 있지 않다.

상기하였듯이, 수산화 마그네슘 입자 및 수산화 알루미늄 입자 둘다를 사용하여 합층 수지에 난연성을 부여하는 통상적인 기술은 완전히 특정화된 수산화 마그네슘 및 수산화 알루미늄을 사용하고 있지 않으므로, 열안정성, 내산성, 내수절연성, 기계적 강도, 표면 외관, 실버 스트리킹, 경제성 등 중의 하나 이상에 문제를 가진다. 이러한 문제 전체에 걸친 해결책을 제공하는 기술은 아직 개발되지 않았다.

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은, 열안정성, 내산성, 내수절연성, 기계적 강도, 표면 외관, 실버 스트리킹 및 경제성의 필요조건 모두를 각각 만족시키는, 수산화 마그네슘 입자 및 수산화 알루미늄 입자 둘 다를 사용하여 합층 수지에 난연성을 부여하는 기술을 제공하는 것이다.

본 발명에 의해, 상기 본 발명의 목적은,

수산화 마그네슘 입자 및 수산화 알루미늄 입자가 하기의 조건 (i) ~ (v) 를 만족시키는, 기본적으로 (A) 합층수지 100 중량부, (B) 수산화 마그네슘 입자 20 ~ 150 중량부 및 (C) 수산화 알루미늄 입자 20 ~ 150 중량부로 이루어진 난연성 수지 조성물에 의해 달성될 수 있다는 것이 밝혀졌다:

- (i) 마이크로트랙법(microtrack method)으로 측정한 평균 2차 입자 직경이 0.4 ~ 4 μm 이고;
- (ii) BET법으로 측정한 비표면적이 1 ~ 15 m^2/g 이고;
- (iii) 철 화합물과 망간 화합물의 총합량이 금속 [Fe + Mn] 으로 환산하여 200 ppm 이하이고;
- (iv) BET법으로 측정한 비표면적 대 블라인드로 측정한 비표면적의 비가 1 ~ 4 이고;
- (v) 수용성 나트륨염의 함량이 금속 나트륨으로 환산하여 500 ppm 이하이다.

본 발명에서, 상기 목적은 두 개의 다른 타입의 입자, 즉 각기 상기의 필요조건 (i) ~ (v) 를 만족시키는 수산화 마그네슘 입자와 수산화 알루미늄 입자의 조합을 사용하여 달성되며, 이들 다른 타입의 입자가 혼자만 사용될 때는 상기 목적을 달성할 수 없다.

본 발명의 구성 및 작용

하기에서 본 발명을 좀 더 자세히 설명하겠다.

본 발명에서 수산화 마그네슘 입자와 수산화 알루미늄 입자 모두는 마이크로트랙법으로 측정한 2차 입자 직경이 0.4 ~ 4 μm , 바람직하게 0.6 ~ 1.5 μm 이고, BET법으로 측정한 비표면적이 1 ~ 15 m^2/g , 바람직하게 3 ~ 10 m^2/g 이며, BET법으로 측정한 비표면적 대 블라인드로 측정한 비표면적의 비가 1 ~ 4, 바람직하게 1 ~ 3 이고, 성형품의 기계적 강도와 표면 외관을 우수하게 유지하기 위해 2차 입자를 거의 하나도 함유하지 않거나 소량 함유하는 것들이 사용된다.

본 발명의 수산화 마그네슘 입자 및 수산화 알루미늄 입자내에 불순물로서 함유된 철 화합물과 망간 화합물의 총량은 각각 금속 [Fe + Mn] 으로 환산할 때 200 ppm 이하, 바람직하게 100 ppm 이하이다.

상기하였듯이 본 발명의 수산화 마그네슘 입자 및 수산화 알루미늄 입자는 불순물을 금속 [Fe + Mn] 으로 환산하여 상기 범위내에서 함유한다. 더 바람직하게는, 수산화 마그네슘 입자 및 수산화 알루미늄 입자내에서 코발트 화합물, 크롬 화합물, 구리 화합물, 바나듐 화합물 및 니켈 화합물을 포함하는 중금속 화합물의 총량은 금속으로 환산하여 상기 범위내에 있다. 즉, 수산화 마그네슘 입자 및 수산화 알루미늄 입자는 Fe + Mn + Co + Cr + Cu + V + Ni 의 총량을 금속으로 환산하여 200 ppm 이하, 바람직하게 100 ppm 이하로 가지는 것이 좀 더 유리하다.

성형품의 우수한 내수절연성 및 내산성을 유지하기 위해, 불순물로서 수용성 나트륨염 함량이 Na 로 환산하여 500 ppm 이하, 바람직하게 300 ppm 이하, 특히 바람직하게는 100 ppm 이하인 수산화 마그네슘 입자 및 수산화 알루미늄 입자가 사용된다.

본 발명에서 사용되는 수산화 마그네슘 입자 및 수산화 알루미늄 입자중의 수용성 나트륨염 함량이 상기 범위를 넘어서면, 하기의 수단으로 감소될 수 있다. 즉, 합성된 입자 또는 표면 처리된 입자를 건

조하기 전에, 완전탈수하거나 탈수후에 물로 세척하고 건조시켜 소량의 나트륨염을 갖는 입자를 수득한다. 탈수 및 물로의 세척은 1 회 또는 수 회 실시할 수 있다.

본 발명의 수산화 마그네슘 입자 및 수산화 알루미늄 입자는 난연제로서 수지에 직접 첨가하거나 표면 처리제로 처리할 수 있다. 표면 처리제는 고급 지방산, 커플링제 (실란-, 티타네이트- 및 알루미늄-기제), 알콜 인산 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상이다. 이러한 표면 처리제는 수산화 마그네슘 입자 및 수산화 알루미늄 입자중 하나 또는 둘다에 대해 10 중량% 이하, 바람직하게는 5 중량% 이하의 양으로 사용된다.

표면처리제의 바람직한 예로는 탄소수가 10 이상인 고급 지방산, 예컨대 스테아르산, 에루산, 팔미트산, 라우린산 및 베헨산; 상기 고급 지방산의 알칼리 금속염; 오르토인산과 올레일 알콜 또는 스테아릴 알콜의 모노- 및 디-에스테르 및 이들 혼합물의 산 및 알칼리 금속염 및 아민염과 같은 인산 에스테르; 실란 커플링제, 예컨대 비닐에톡시실란, 비닐-몰랄 (2-에톡시-에톡시)실란, γ -메타크릴옥시프로필 트리에톡시실란, γ -아미노프로필 트리에톡시실란, γ -아미노프로필 트리에톡시실란, N-페닐- γ -아미노프로필 트리에톡시실란, N- β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필 트리에톡시실란, N- β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필 트리에톡시실란, β -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸 트리에톡시실란, γ -글리시옥시프로필 트리에톡시실란 및 γ -메르캅토프로필 트리에톡시실란; 티타네이트-기제 커플링제, 예컨대 이소프로필트리이소스테아로일 티타네이트, 이소프로필트리스(디옥틸피로포스페이트)티타네이트, 이소프로필트리스(N-아미노에틸-아미노에틸)티타네이트, 이소프로필트리스(벤젠술포닐 티타네이트); 알루미늄-기제 커플링제, 예컨대 아세토알콕시 알루미늄 디이소프로필레이트; 등이 있다.

본 발명에서는, 수산화 마그네슘 입자 표면을 구소 화합물, 붕소 화합물 및 알루미늄 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상의 내산성 코팅제로 코팅하고, 필요에 따라서 추가로 상기의 고급 지방산, 티타네이트 커플링제, 실란 커플링제, 알루미늄-기제 커플링제 및 알콜 인산 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상의 표면 처리제로 표면을 처리한 수산화 마그네슘 입자를 사용하여 내산성이 높은 수지 조성물을 수득할 수 있다.

내산성 코팅제의 구체적인 예로는 구소 화합물, 예컨대 메타규산 나트륨 및 오르토규산 나트륨을 포함하는 규산 나트륨, 메타규산 칼륨 및 오르토규산 칼륨을 포함하는 규산 칼륨, 및 몰유리; 붕소 화합물, 예컨대 사중붕산 나트륨, 메타붕산 나트륨, 사중붕산 칼륨 및 메타붕산 칼륨; 알루미늄 화합물, 예컨대 오르토알루미늄 나트륨 및 메타알루미늄 나트륨을 포함하는 알루미늄 나트륨, 오르토알루미늄 칼륨 및 메타알루미늄 칼륨을 포함하는 알루미늄 칼륨, 및 염화 알루미늄, 질산 알루미늄, 황산 알루미늄 및 인산 알루미늄과 같은 무기산의 알루미늄염; 등이 있다.

내산성 코팅제는 2 중량% 이하의 양으로 수산화 마그네슘 입자상에 코팅된다. 내산성 코팅제가 2 중량% 초과량으로 코팅되면 내산성은 증가하지 않으며, 더구나 습윤 공정에 의한 표면 처리후 탈수와 여과 작업의 질이 저하한다. 따라서 코팅제는 2 중량% 이하의 양으로 코팅되는 것이 바람직하다.

수산화 알루미늄 입자는 우수한 내산성을 가지고 있기 때문에 본 발명에서는 상기의 내산성 코팅제로 코팅할 필요가 없다.

본 발명에서, 수산화 마그네슘 입자와 수산화 알루미늄 입자는 각각 합성 수지 100 중량부를 기준으로 각각 20 ~ 150 중량부, 바람직하게는 25 ~ 125 중량부의 양으로 사용된다. 수산화 마그네슘 입자와 수산화 알루미늄 입자의 총량은 40 ~ 300 중량부, 바람직하게는 50 ~ 250 중량부이다. 수산화 마그네슘 입자와 수산화 알루미늄 입자의 총량이 40 중량부 미만이면, 난연성이 불충분하고, 총량이 300 중량부를 초과하면 기계적 강도에 문제가 발생할 수 있다.

본 발명의 난연성 조성물은 붉은 인 분말, 실리콘 또는 탄소 분말을 난연 조제로서 함유할 수 있다.

붉은 인 분말은 반죽, 성형 또는 가열시 포스핀 기체를 거의 발생시키지 않는 안정화된 붉은 인 분말이 바람직하다.

안정화된 붉은 인 분말의 구체적인 예로는 열가소성 수지-코팅된 붉은 인, 올레핀-코팅된 붉은 인, 산화 티타늄-코팅된 붉은 인, 티타늄 및 알루미늄 옥사이드로 코팅된 붉은 인 등이 있다.

탄소 분말로서 카본 블랙, 흑연 또는 활성탄이 사용된다. 카본 블랙은 오일 피니스(oil furnace) 방법, 가스 피니스(gas furnace) 방법, 채널 방법 또는 아세틸렌 방법으로 제조한다.

실리콘은 실리콘 수지, 실리콘 그리스(grease), 실리콘 고무 또는 실리콘 오일이다.

이러한 난연 조제는 합성 수지 100 중량부를 기준으로 0.1 ~ 30 중량부, 바람직하게는 0.5 ~ 20 중량부의 양으로 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 수산화 마그네슘 입자 및 수산화 알루미늄 입자와 혼합되는 합성 수지는 성형품으로서 통상적으로 사용되는 합성 수지, 예컨대 탄소수가 2 ~ 8 인 올레핀 (α -올레핀) 중합체 및 공중합체, 예컨대 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌/프로필렌 공중합체, 폴리부텐 및 폴리-4-메틸펜텐-1, 상기 올레핀과 디엔의 공중합체, 에틸렌-아크릴레이트 공중합체, 및 열가소성 수지, 예컨대 폴리스티렌, ABS 수지, AAS 수지, AS 수지, MBS 수지, TPO 수지, 에틸렌-비닐 아세테이트 폴리머 수지, 비닐 아세테이트 수지, 페녹시 수지, 폴리아세탈, 폴리아미드 및 메타크릴 수지가 있다.

또한 열경화성 수지, 예컨대 에폭시 수지, 페놀 수지, 멜라민 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 알키드 수지 및 우레아 수지, 및 합성 고무, 예컨대 EPDM, 부틸 고무, 이소프렌 고무, SBR, NBR, 우레탄 고무, 부타디엔 고무, 아크릴 고무 및 실리콘 고무도 사용될 수 있다.

이러한 합성 수지중에서 특히 바람직한 것은, 수산화 마그네슘 입자 및 수산화 알루미늄 입자로 인해 난연 효과, 열안정성, 내산성, 내수열연성 및 기계적 강도 유지 특성의 균형이 우수한 폴리올레핀 및 그의 공중합체이며, 그 예로는 폴리프로필렌 수지, 예컨대 폴리프로필렌 단일중합체 및 에틸렌/프로필렌 공중합체, 폴리에틸렌 수지, 예컨대 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 직쇄 저밀도 폴리에틸렌, 초저밀

도 폴리메틸렌, EVA (에틸렌 비닐 아세테이트 수지), EEA (에틸렌 에틸 아크릴레이트 수지), EMA (에틸렌-메틸 아크릴레이트 공중합체 수지), EAA (에틸렌-아크릴산 공중합체 수지) 및 초고분자량 폴리메틸렌; 및 탄소수가 2 ~ 6 인 올레핀 (α -에틸렌) 중합체 및 이의 공중합체, 예컨대 폴리부텐 및 폴리-4-메틸펜텐-1 이 있다.

본 발명에서 사용되는 합성 수지의 제조 방법은 제한되지 않으며, 폴리올레핀 중합 촉매에 의해, 지글러 방법, 지글러-나타 방법, 메탈로센 방법, 프리델-크라프츠 방법, 필립스 방법 등으로 제조할 수 있다.

본 발명의 조성물에서, 합성 수지, 수산화 마그네슘 입자, 수산화 알루미늄 입자 및 난연조제의 혼합, 반죽 및 성형에 특별한 제한은 없으며, 이들 재료가 균일하게 혼합, 반죽 및 성형될 수 있지만 어떤 어떠한 혼합, 반죽 및 성형 수단도 허용될 수 있다. 예컨대, 상기 성분 및 기타 첨가제를 미리 혼합한 후, 얻어진 혼합물을 오픈 롤, 압축 또는 이축 압출기, 벤버리 믹서 등으로 용융-반죽할 수 있다. 수득된 수지 조성물의 성형법에 특별한 제한은 없으며, 사출 성형, 압출 성형, 블로우 성형, 프레스 성형, 회전 성형, 인플레이션 성형 등이 사용될 수 있다.

본 발명의 목적을 달성한 우수한 성질을 갖는 난연성 수지 성형품은 본 발명의 난연성 수지 조성물을 200 °C 이하, 바람직하게는 170 ~ 195 °C 의 온도에서 성형함으로써 수득된다.

본 발명의 난연성 수지 조성물은 본 발명의 목적을 침해하지 않는 범위내에서 각종 첨가제, 강화제, 충전제 등을 함유할 수 있다. 이들중 일부를 예시하자면, 산화방지제, 자외선 흡수제, 광안정제, 열안정제, 금속 불활성화제, 윤활제, 착색제, 조색제, 탈취제, 리토폰(lithopone), 목분(wood flour), 유리 섬유, 섬유상 수산화 마그네슘, 섬유상 염기성 황산 마그네슘, 규산 칼슘, 알루미늄, 유리 분말, 흑연, 탄화 규소, 질화 규소, 질화 붕소, 질화 알루미늄, 탄소 섬유, 그래파이트 섬유, 탄화 규소 섬유 및 폴리머 알로이 상용화제와 같은 첨가제, 충전제 및 강화제를 들 수 있다.

폴리머 알로이 상용화제의 구체적인 예로는 말레산 무수물 변성 스티렌-에틸렌-부틸렌 수지, 말레산 무수물 변성 스티렌-에틸렌-부타디엔 수지, 말레산 무수물 변성 폴리메틸렌, 말레산 무수물 변성 EPR, 말레산 무수물 변성 폴리프로필렌, 카르복실 변성 폴리메틸렌, 에폭시 변성 폴리스티렌/PMMA, 폴리스티렌-폴리이미드 블록 공중합체, 폴리스티렌-메틸 폴리메타크릴레이트 블록 공중합체, 폴리스티렌-폴리메틸렌 블록 공중합체, 폴리스티렌-에틸 아크릴레이트 그래프트 공중합체, 폴리스티렌-폴리부타디엔 그래프트 공중합체, 폴리프로필렌-에틸렌-프로필렌-디엔 그래프트 공중합체, 폴리프로필렌-폴리이미드 그래프트 공중합체, 에틸 폴리아크릴레이트-폴리이미드 그래프트 공중합체 등이 있다.

실시예

하기의 실시예를 통해 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명하고자 한다. BET법으로 측정된 비표면적, 평균 2차 입자 직경, 플라즈마법으로 측정된 비표면적, Fe 또는 Mn 과 같은 중금속의 분석, 수용성 나트륨 염중의 Na 의 분석, 및 실버 스트리킹의 측정 방법이 하기에 기술될 것이다.

(1) BET법으로 측정된 비표면적;

유아사 이오닉스(주)(Yuasa Ionics Co., Ltd) 12-검체 전자등 표면측정장치인 멀티소르브(Multisorb) 12 로 측정하였다.

(2) 평균 2차 입자 직경;

리드 앤드 노르투프 인스트루먼트사(Leed & Nortrup Instrument Company)의 마이크로트랙을 사용하여 측정하였다.

(3) 플라즈마법으로 측정된 비표면적;

JIS R 5201-1964 에 의거하여 측정하였다.

수산화 마그네슘 입자의 공극률 0.715 및 수산화 알루미늄 입자의 공극률 0.783 을 기준으로 하여 시료의 양을 측정하였다.

(4) Fe, Mn, Cu, Co, Cr, V 및 Ni 의 분석;

ICP-MS법 (Inductively coupled plasma-mass spectrometry) 또는 원자흡광법으로 측정하였다.

(5) 수용성 나트륨염중의 Na 의 분석;

수산화 마그네슘 입자 및 수산화 알루미늄 입자의 시료 10 g 을 100 ml 의 이온교환수중에서 30 °C 에서 96 시간동안 교반할 때 용리된 나트륨을 원자흡광법으로 측정하였다.

(6) 내산성 시험;

내산성 시험으로서 하기의 표면 백화 시험을 실시한다.

UL94VE법용 1/8-인치 두께의 시험편을 500 ml 의 이온교환수중에 완전히 침지시키고, 이산화탄소 기체를 물속으로 불어넣어 주면서 24 °C 에서 48 시간동안 방치한 다음, 물에서 꺼낸다. 꺼낸 시료 표면의 백화 정도를 육안으로 평가하여 하기의 다섯 등급으로 매긴다.

1등급 : 표면 백화 현상이 관찰되지 않음

2등급 : 희미한 표면 백화 현상이 관찰됨

3등급 : 약간의 표면 백화 현상이 관찰됨

4등급 : 상대적으로 뚜렷한 표면 백화 현상이 관찰됨

5등급 : 현저한 표면 백화 현상이 전표면에 걸쳐 관찰됨

3등급 이상은 시험편이 실제적인 백화방지성을 가지고 있다는 것을 의미하고, 2등급 이상은 특히 바람직하다.

(7) 난연성;

UL94VB법, UL94HB법 또는 산소지수법 (JIS K 7201) 에 의거하여 측정한다.

(8) 항복점 인장강도;

JIS K 7113 에 의거하여 측정한다.

폴리프로필렌은 50 mm/분의 시험 속도로, EVA 는 200 mm/분의 시험 속도로 측정한다.

(9) 열안정성;

UL94VB법에 따라 1/12-인치 두께의 폴리프로필렌 시험편을 길이 방향으로 반으로 자르고 150 °C 기어 오븐(gear oven)내에 매달아서 시험편이 열산화에 의해 열화되어 가루로 될 때까지의 일수를 체크한다.

(10) 내수절연성;

두께가 2 mm, 각 측면의 길이 10 cm 로 자른 정방형의 폴리프로필렌 시험편을 이온교환수중에 95 °C 에서 48 시간 침지시키고 나서 꺼내어 다시 30 °C 의 이온교환수중에 15 분간 침지시킨다.

그 후, 시험편을 꺼내어 시험편상의 물을 페이퍼 타올로 닦아내고, 시험편을 23°C ± 2°C 및 50%RH 로 15 분간 방치한다.

상기와 동일한 조건하에서 다케다 이연공업(주)(Takeda Riken Kogyo Co., Ltd.)의 TR8401 을 사용하여 상기 시험편의 체적고유저항을 측정하여 내수절연성에 대한 데이터를 얻는다.

EVA 시험편은 70 °C 의 이온교환수중에 168 시간동안 침지시킨다. 다른 시험편은 폴리프로필렌 시험편과 동일한 조건하에서 측정한다.

(11) 성형품 표면의 실버 스트리킹;

닛세이쥬시공업(주)(Nissei Jushi Kogyo Co., Ltd)의 사출성형기계 FS120S18ASE 를 사용하여 2.1 mm 두께와 50 mm 직경을 갖는 디스크를 사출성형한다.

상기 디스크상의 실버 스트리킹 정도는 하기의 등급을 기준으로 육안으로 평가한다.

3 등급 이상의 실버 스트리킹은 허용될 수 있고 2 등급 이상은 특히 바람직하다.

1 등급 실버 스트리킹이 관찰되지 않음

2 등급 게이트(gate) 근처에서 희미한 실버 스트리킹이 관찰됨

3 등급 약간의 실버 스트리킹이 관찰됨

4 등급 전표면에 걸쳐 실버 스트리킹이 관찰됨

5 등급 전표면에 걸쳐 현저한 실버 스트리킹이 관찰됨

실시예 1 ~ 4 및 비교예 1 ~ 13

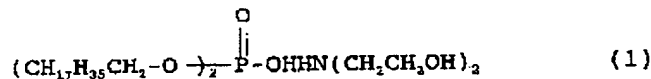
표 1 과 표 2 에 보여진 수산화 마그네슘 입자 및 수산화 알루미늄 입자중에서, 교반하에 80 °C 에서 30 분간 가열한 스테아르산 나트륨 3 중량% 용액으로 수산화 마그네슘 입자와 수산화 알루미늄 입자를 표면 처리하여, A-I, X-I, B-I 및 Y-I 를 수득한다.

A-I 및 B-I 는 각각 수산화 마그네슘 입자 및 수산화 알루미늄 입자를 완전 탈수시키고, 물로 세척하고, 건조한 다음 분쇄함으로써 수득된다.

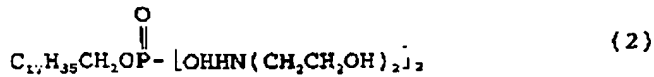
X-I 및 Y-I 는 각각 수산화 마그네슘 입자 및 수산화 알루미늄 입자를 탈수없이 중발에 의해 건조시킴으로써 수득된다.

A-II, X-II, B-II 및 Y-II 는 수산화 마그네슘 입자와 수산화 알루미늄 입자를 스테아릴 인산 에스테르의 디에탄올아민염의 하기식 (1) 로 표현되는 디에스테르 90% 및 하기식 (2) 로 표현되는 모노에스테르 10% 의 혼합 용액 2.5 중량% 로 표면처리함으로써 수득한다. 표면처리후, A-II 및 B-II 를 완전히 수화시키고 건조한 다음 분쇄한다. X-II 및 Y-II 는 탈수없이 중발로 건조시키고 분쇄한다.

화학식 1



화학식 2



A-III 및 X-III 는, 80 °C 로 가열한 온수중에서 1N염산으로 해중합된 몰유리 3호를 S10₂ 로 환산하여 0.5 중량% 의 양으로 표면코팅함으로써 취득된다.

상기 물 현탁액에, 트리에탄올아민 용매에 용해된 이소프로필 트리미소스테아로일 티타네이트를 A-III 또는 X-III 를 기준으로 2 중량% 의 양으로 첨가하여 A-III 또는 X-III 를 추가로 표면 처리한다. B-III 및 Y-III 는 몰유리 처리를 하지 않는 것을 제외하고는 A-III 및 X-III 에서와 동일한 방법으로 표면 처리한다.

표면 처리후, A-III, X-III, B-III 및 Y-III 를 완전 탈수시켜 용매를 제거하고, 물로 세척하고, 건조시켜 분쇄한다.

표면 처리후 분말의 물성은 표 2 에 나타낸다.

Na 함량, 평균 2차 입자 직경, BET법으로 측정한 비표면적, 블라인법으로 측정한 비표면적, BET법으로 측정한 비표면적 대 블라인법으로 측정한 비표면적의 비, 표면 처리 전후의 Mg(OH)₂ 함량 및 Al(OH)₃ 함량의 분석치에 변화가 있으므로, 표면 처리 전후의 이들 분석치를 표 1 과 2 에 나타낸다. 한편, 다른 항목의 분석치는 표면 처리 전후에 변화가 없었으므로, 표 1 과 2 에 나타내지 않았다.

이렇게 표면 처리한 수산화 마그네슘 입자와 수산화 알루미늄 입자를 92 중량부의 내충격 등급 폴리프로필렌, 8 중량부의 EVA (25% 의 VA 함량을 갖는 EVA), 0.25 중량부의 이르가녹스(Irganox) 1010 (사바게 이지사(Ciba-Geigy Limited)) 및 0.25 중량부의 DLT (요시토미 제약회사(Yoshitomi Pharmaceutical Industries, Ltd.)) 와 혼합하고 185 °C 에서 이축 압출기로 반죽하여 화합물 펠릿을 취득한다. 실시예 4 및 비교예 11 ~ 13 에서, 붉은 인 분말 및 카본 블랙 분말을 첨가한다. 이들 화합물 펠릿을 120 °C 에서 2 시간동안 열중건조시키고 사출성형하여 표 3 및 표 4 에 나타난 시험 항목을 위한 시험편을 취득한다. 이들 시험편에 대해 시험을 실시한다.

결과는 표 3 및 표 4 에 나타나 있다.

표 3 및 표 4 에서,

- a : 수산화 마그네슘 입자
- b : 수산화 알루미늄 입자
- c : 붉은 인 (린 가가꾸사(Rin Kagaku Co., Ltd.)의 노바 액셀 140)
- d : 카본 블랙 (오일 퍼니스법으로 제조한 FEF)

시험 결과, 실시예의 시험편은 난연성, 열안정성, 내산성, 내수열연성, 항복 인장강도 및 실버 스트리킹과 관련된 문제를 갖지 않았다.

반대로, 비교예의 시험편은 이러한 시험 항목중 하나 이상에서 문제를 가진다.

[표 1a]

시료명	수산화 마그네슘					
	A-I	A-II	A-III	X-I	X-II	X-III
표면처리전 분말의 물성 및 조성						
평균 1차 입자 직경(μm)	0.93	1.3	0.61	4.65	0.94	0.36
BET법으로 측정한 비표면적 (m ² /g)	5.5	3.1	9.4	3.8	13	25
블라인법으로 측정한 비표면적 (m ² /g)	3.3	1.5	3.8	2.2	3.4	3.3
BET법으로 측정한 비표면적 대 블라인법으로 측정한 비표면적의 비	1.7	2.1	2.5	1.7	3.8	7.6
Mg(OH) ₂ 함량(%)	99.75	99.47	99.80	93.97	99.62	99.45
CaO(%)	0.04	0.17	0.05	1.31	0.05	0.05
CO ₂ (%)	0.19	0.15	0.11	4.15	0.10	0.10
Na(%)	0.002	0.002	0.002	0.02	0.02	0.100
Fe(%)	0.001	0.006	0.007	0.28	0.05	0.003

Mn(%)	0.001	0.003	0.002	0.025	0.02	0.002
Cu(%)	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001	0.006	≤0.0001	≤0.0001
V(%)	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001
Co(%)	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001
Ni(%)	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001	0.008	≤0.0001	≤0.0001
Cr(%)	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001	0.005	≤0.0001	≤0.0001

[표 1b]

시료명표면 처리전 분말의 물성 및 조성	수산화 알루미늄					
	B-I	B-II	B-III	V-I	V-II	V-III
평균 미차 입자 직경(μm)	0.70	1.1	1.3	7.2	0.72	1.3
BET법으로 측정한 비표면적 (m ² /g)	8.0	5.0	4.7	2.0	8.0	5.0
블라인법으로 측정한 비표면적 (m ² /g)	3.4	3.0	1.7	1.1	3.5	1.5
BET법으로 측정한 비표면적 대 블라인 법으로 측정한 비표면적의 비	2.4	1.8	2.8	1.8	2.3	3.3
Al(OH) ₃ 함량(%)	99.61	99.70	99.59	99.65	99.67	99.68
CaO(%)	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001
CO ₂ (%)	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001
Na(%)	0.005	0.005	0.005	0.100	0.100	0.100
Fe(%)	0.003	0.004	0.004	0.025	0.03	0.03
Mn(%)	≤0.001	≤0.001	≤0.001	0.002	0.002	0.003
Cu(%)	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001	0.005	0.005
V(%)	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001
Co(%)	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001
Ni(%)	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001
Cr(%)	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001

[표 2a]

시료명표면 처리후 분말의 물성 및 조성	수산화 마그네슘					
	A-I	A-II	A-III	X-I	X-II	X-III
Na 함량(%)	0.006	0.002	0.009	0.245	0.02	0.028
평균 미차 입자 직경(μm)	0.95	1.4	0.65	4.80	0.98	0.39
BET법으로 측정한 비표면적 (m ² /g)	5.1	3.0	9.0	3.5	12	23
블라인법으로 측정한 비표면적 (m ² /g)	3.7	1.9	4.7	2.7	3.7	3.9
BET법으로 측정한 비표면적 대 블라인 법으로 측정한 비표면적의 비	1.4	1.6	1.9	1.3	3.2	5.9
Mg(OH) ₂ 함량(%)	97.15	97.37	97.60	90.97	97.53	97.25

[표 2b]

시료명표면 처리후 분말의 물성 및 조성	수산화 알루미늄					
	B-I	B-II	B-III	B-I	B-II	B-III
Na 함량(%)	0.007	0.005	0.010	0.345	0.102	0.030
평균 미차 입자 직경(μm)	0.74	1.2	1.4	7.7	0.75	1.4

BET법으로 측정한 비표면적 (m^2/g)	7.6	5.1	4.4	1.8	7.6	4.7
블라인법으로 측정한 비표면적 (m^2/g)	3.8	3.6	2.3	1.5	3.9	2.0
BET법으로 측정한 비표면적 대 블라인 법으로 측정한 비표면적의 비	2.0	1.4	1.9	1.2	1.9	2.4
Al(OH) ₃ 함량(%)	97.01	97.58	97.35	96.65	97.55	97.46

[표 3]

	조성 (a 와 b 는 표면 처리된 물품) 중량부	난연성	열안정성	내산성	내수절연성	항복점 인 장강도	실버 스트리킹
		UL94	일수	등급	$\Omega \cdot cm$	kgf/mm ²	등급
실시예 1	a:A-I 80 b:B-I 80	1/8-인치 VE V-0	35	1	1×10^{16}	1.95	1
비교예 1	a:A-I 160	V-0	30	4	1×10^{16}	1.93	1
비교예 2	b:B-I 160	V-0	22	1	8×10^{14}	1.91	5
비교예 3	a:X-I 80 b:Y-I 80	V-0	2	4	1×10^{16}	1.30	4
비교예 4	a: 없음 b: 없음	규격외	110	1	$\geq 1 \times 10^{16}$	2.80	1
실시예 2	a:A-II 95 b:B-II 95	1/12-인치 VE V-0	30	1	5×10^{14}	1.80	1
비교예 5	a:X-II 95 b:Y-II 95	V-0	1	4	5×10^{16}	1.33	4
비교예 6	a:A-II 190	V-0	25	4	5×10^{14}	1.78	1
비교예 7	b:B-II 190	V-0	17	1	5×10^{14}	1.75	5

[표 4]

	조성 (a 와 b 는 표면 처리된 물품) 중량부	난연성	열안정성	내산성	내수절연성	항복점 인 장강도	실버 스트리킹
		UL94 또는 산소 지수	일수	등급	$\Omega \cdot cm$	kgf/mm ²	등급
실시예 3	a:A-III 125 b:B-III 125	산소 지수 38	25	1	2×10^{14}	1.69	2
비교예 8	a:A-III 250	38	20	4	2×10^{14}	1.66	1
비교예 9	b:B-III 250	37.5	14	1	1×10^{14}	1.64	5
비교예 10	a:X-III 125 b:Y-III 125	38	1	4	5×10^{16}	1.14	5
실시예 4	a:A-I 25 b:B-I 25 c: 8 d: 2	1/8-인치 HB 합격	60	1	2×10^{16}	2.38	1

비교예 11	a: X-I	25	합격	8	3	1×10^{11}	1.75	2
	b: Y-I	25						
	c:	8						
	d:	2						
비교예 12	a: A-I	50	합격	55	3	2×10^{16}	2.35	1
	c:	8						
	d:	2						
	b: B-I	50						
비교예 13	b: B-I	50	합격	46	1	1×10^{16}	2.34	3
	c:	8						
	d:	2						
	b: B-I	50						

실시에 5 및 비교예 14 ~ 16

하기의 수지 조성물을 제조하고 하기 표 5 에 보여진 실험을 실시한다.

수산화 마그네슘 입자 및

수산화 알루미늄 입자는 표면 처리하지 않고 사용한다.

100 중량부 : 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체 (비닐 아세테이트 함량 25%)

75 중량부 : 수산화 마그네슘 입자 ; A-I, X-III

75 중량부 : 수산화 알루미늄 입자 ; B-I, Y-III

3 중량부 : 스테아르산 아연

2 중량부 : DOP (디큐밀 퍼옥시드)

1 중량부 : 실란 커플링제 (닛뎡 유니카 가부시끼가이샤(Nippon Unica Co., Ltd.)의 A-172)

Ltd.)

1 중량부 : 이르가녹스 1010

시험편의 제조방법

원료를 일축 반죽 압출기로 120 °C 에서 반죽한다.

수득되는 혼합물을 120 °C 에서 5 분간 압축 성형기로 예비성형하고 180 °C 에서 15 분간 가교결합시켜 2 mm 두께 및 1/8-인치 두께의 판을 수득한다.

각각의 시험을 위해 수득된 판으로부터 시험편을 제조하고, 이를 시험편에 대해 표 5 에 나타난 시험을 실시한다.

열안정성 : 2 mm 두께의 가교결합된 판으로부터 폭 25 mm 길이 50 mm 의 시험편을 수득하며, 실시예 1 에 서와 동일한 방법으로 열안정성 시험을 수행한다.

인장강도 : JIS K 7113 에 의한 시험편 2호를 수득하며, 200 mm/분의 시험 속도로 측정한다.

[표 5]

	a : 수산화 마그네슘 b : 수산화 알루미늄	난연성 UL94HB	열안정성 일수	내산성 등급	내수절연성 $\Omega \cdot \text{cm}$	항복점 인장강도 kgf/mm^2
실시예 5	a: A-I b: B-I	합격	45	1	1×10^{14}	1.35
비교예 14	a: X-III b: Y-III	합격	2	5	1×10^8	0.85
비교예 15	a: A-I	합격	41	5	1×10^{14}	1.33
비교예 16	b: B-I	합격	35	1	5×10^{18}	1.34

실시예 6

하기의 수지 조성물 (1) ~ (3) 을 제조하고, 실시예 1 에서와 동일한 방법으로 시험편을 제조하고 난연 성을 평가한다. 결과로서, UL94VE법으로 측정한 모든 1/16-인치 시험편의 난연성은 V-0 였다.

수지 조성물 (1)

100 중량부 : 나일론 12 (1.02 의 비중을 갖는 사출성형 등급)

95 중량부 : 실시예 3 의 수산화 마그네슘 입자

95 중량부 : 실시예 3 의 수산화 알루미늄 입자

0.5 중량부 : 산화방지제 (시바 게이지사의 이르가녹스 1098)

(2)

100 중량부 : 고밀도 폴리에틸렌

110 중량부 : 실시예 1 의 수산화 마그네슘 입자

110 중량부 : 실시예 1 의 수산화 알루미늄 입자

0.25 중량부 : 산화방지제 (시바 게이지사의 이르가녹스 1010)

1 중량부 : 실리콘 수지 분말 (도레이 다우 코닝(주)(Toray Dow Corning Ltd)의 DC47081)

Co.,

(3)

80 중량부 : PS 수지 (4 g/10 분의 MFI 를 갖는 충격 저항 등급)

10 중량부 : 나일론 12 (1.02 의 비중을 갖는 사출성형 등급)

10 중량부 : SEB 수지 (아사히 가세이 고오교 가부시끼가이샤(Asahi Chemical Industry Co., Ltd.)의 타프텍스(Taftex) M1943)

50 중량부 : 실시예 3 의 수산화 마그네슘 입자

50 중량부 : 실시예 3 의 수산화 알루미늄 입자

10 중량부 : 붉은 인 (린 가가꾸 가부시끼가이샤의 노바 엑셀 140)

8 중량부 : 카본 블랙 (오일 퍼니스법으로 제조한 FBF)

0.5 중량부 : 산화방지제 (시바 게이지사의 이르가녹스 1010)

실시예 7

하기 조성물을 제조하고, 70 °C 에서 오픈 롤로 성글게 반죽하고 160 °C 에서 30 분간 가황시켜 하루 후에 1/8-인치 두께의 판을 수득한다. 수득된 판으로부터 1/8-인치 두께의 UL94VE 시험용 시험편을 제조한다. 상기 시험편에 대해 UL94VE 시험을 실시한다. 시험 결과, 시험편의 난연성은 V-1 이었다.

조성

100 중량부 : EPDM 고무 (에틸렌/프로필렌 비 = 50/50 몰)

85 중량부 : 실시예 1 의 수산화 마그네슘 입자

85 중량부 : 실시예 1 의 수산화 알루미늄 입자.

3 중량부 : 디큐밀 퍼옥사이드

0.5 중량부 : 폴리(2,2,4-트리메틸-1,2-디히드로퀴놀린)

1 중량부 : 실란 커플링제 (닛뎅 유니카 가부시끼가이샤제 A-172)

1 중량부 : 스테아르산

1 중량부 : 황

실시예 8

하기 조성물을 제조하고, 약 30 °C 에서 반죽기로 반죽하고, 90 °C 에서 15 분간 경화시켜, 1/8-인치 두께의 판을 수득한다. 수득된 판으로부터 1/8-인치 두께의 UL94VE 시험용 시험편을 제조한다. 상기 시험편에 대해 UL94VE 시험을 실시한다. 시험 결과, 시험편의 난연성은 V-0 이었다.

조성

100 중량부 : 에폭시 수지 (비중 1.17)

60 중량부 : 실시예 1 의 수산화 마그네슘 입자

60 중량부 : 실시예 1 의 수산화 알루미늄 입자

5 중량부 : 붉은 인 (린 가가꾸 가부시끼가이샤의 노바 엑셀 140)

1 중량부 : 카본 블랙 (오일 퍼니스법으로 제조한 FBF)

10 중량부 : 경화제 (시바-게이지사의 HW951)

3 중량부 : 스테아르산

0.2 중량부 : 산화방지제 (시바 게이지사의 이르가녹스 1010)

발명의 효과

본 발명에서는 각기 특정한 성질을 갖는 수산화 마그네슘 입자와 수산화 알루미늄 입자가 조합하여 사용되기 때문에, 열안정성, 내산성, 내수열연성, 기계적 강도 및 표면 외관과 관련된 문제를 일으키지 않는

경제적인 난연성 수지 조성을 및 이로부터 제조한 성형품이 제공된다.

본 발명의 수지 조성물이 사용될 때, 약 170 ~ 195 °C 에서 수지 조성물을 사출성형함으로써 표면에 설버 스트리킹을 갖지 않는 성형품이 제공될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

기본적으로,

(A) 합성수지 100 중량부;

(B) 수산화 마그네슘 입자 20 ~ 150 중량부; 및

(C) 수산화 알루미늄 입자 20 ~ 150 중량부로 이루어진 난연성 수지 조성물에 있어서,

상기 수산화 마그네슘 입자 및 수산화 알루미늄 입자가 각기 하기의 조건 (i) ~ (v) 를 만족시키는 것을 특징으로 하는 난연성 수지 조성물;

(i) 마이크로트랙법(microtrack method)으로 측정된 평균 2차 입자 직경이 0.4 ~ 4 μm 이고;

(ii) BET법으로 측정된 비표면적이 1 ~ 15 m^2/g 이고;

(iii) 철 화합물과 망간 화합물의 총합량이 금속 [Fe + Mn] 으로 환산하여 200 ppm 이하이고;

(iv) BET법으로 측정된 비표면적 대 블라인법으로 측정된 비표면적의 비가 1 ~ 4 이고;

(v) 수용성 나트륨염의 함량이 금속 나트륨으로 환산하여 500 ppm 이하이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 기본적으로 (A) 합성수지 100 중량부, (B) 수산화 마그네슘 입자 25 ~ 125 중량부 및 (C) 수산화 알루미늄 입자 25 ~ 125 중량부로 이루어지는 난연성 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 수산화 마그네슘 입자 및 수산화 알루미늄 입자가 각각, 마이크로트랙법으로 측정할 때, 0.6 ~ 1.5 μm 의 평균 2차 입자 직경을 갖는 난연성 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 수산화 마그네슘 입자 및 수산화 알루미늄 입자가 각각, BET법으로 측정할 때, 비표면적이 3 ~ 10 m^2/g 인 난연성 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 수산화 마그네슘 입자 및 수산화 알루미늄 입자가, BET법으로 측정된 비표면적 대 블라인법으로 측정된 비표면적의 비가 1 ~ 3 인 난연성 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 수산화 마그네슘 입자 및 수산화 알루미늄 입자가 각각, 철, 망간, 코발트, 크롬, 구리, 바나듐 및 니켈 화합물의 총합량이 금속으로 환산하여 200 ppm 이하인 난연성 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 수산화 마그네슘 입자 및 수산화 알루미늄 입자가 각각, 철과 망간 화합물의 총합량이 금속 [Fe + Mn] 으로 환산하여 100 ppm 이하인 난연성 수지 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 수산화 마그네슘 입자 및 수산화 알루미늄 입자가 각각, 금속 나트륨으로 환산하여 300 ppm 이하의 수용성 나트륨염 함량을 갖는 난연성 수지 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 수산화 마그네슘 입자가, 고급 지방산, 티타네이트 커플링제, 실란 커플링제, 알루미늄 네이트 커플링제 및 알콕 인산 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택된 1 종 이상의 표면 처리제로 처리된 난연성 수지 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 수산화 알루미늄 입자가, 고급 지방산, 티타네이트 커플링제, 실란 커플링제, 알루미늄 네이트 커플링제 및 알콕 인산 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택된 1 종 이상의 표면 처리제로 처리된 난연성 수지 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 붉은 인 분말, 실리콘 및 탄소 분말로 이루어지는 군에서 선택된 1 종 이상의 난연 조제를 합성수지 100 중량부에 대해 0.1 ~ 30 중량부의 양으로 함유하는 난연성 수지 조성물.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 수산화 마그네슘 입자의 표면이 규소 화합물, 붕소 화합물 및 알루미늄 화합물로 이루어지는 군에서 선택된 1 종 이상의 내산성 코팅제로 코팅된 난연성 수지 조성물.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 합성 수지가 폴리올레핀 또는 그의 공중합체인 난연성 수지 조성물.

청구항 14

제 1 항에 있어서, UL94VE법에 의한 난연성 평가에 의해 V-0 등급의 난연성을 가지는 것으로 평가된 난연성 수지 조성물.

청구항 15

제 1 항에 따른 난연성 수지 조성물의 성형품.

청구항 16

제 1 항에 따른 난연성 수지 조성물을 200 ℃ 이하의 온도에서 사출성형하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 수지 성형품의 제조 방법.